

AI

Requested Patent: JP3155376A  
Title: THERMOELECTRIC GENERATING ELEMENT ;  
Abstracted Patent: JP3155376 ;  
Publication Dat : 1991-07-03 ;  
Inventor(s): YAGAKINAI TAKESHI; others: 03 ;  
Applicant(s): JAPAN ATOM POWER CO LTD:THE ;  
Application Number: JP19890289942 19891109 ;  
Priority Number(s): ;  
IPC Classification: H02N11/00; H01L35/14; H01L35/32 ;  
Equivalents: JP2670366B2 ;

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To improve thermal efficiency of a thermoelectric element by employing a semiconductor having temperature dependency, higher in electrical conductivity than in thermal conductivity, as the thermoelectric material.

**CONSTITUTION:** A thermoelectric generating element is composed by sequentially bonding an electrical insulator 2, an electrode 3, an insulator 4, a thermoelectric material 5 and the like onto a substrate 1. The thermoelectric material 5 is formed into a truncated pyramid so that the cross sectional area for passing electricity and heat is small at the high temperature side and increases gradually toward the low temperature side. A semiconductor having temperature dependency, considerably higher in the electrical conductivity than in the thermal conductivity, is employed as the thermoelectric material 5. Although the electrical conductivity lowers in high temperature zone due to reduction of cross sectional area, the ratio of the thermoelectric element increases as a whole thus increasing the performance factor. By such arrangement, thermal efficiency is improved.

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-155376

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>H 02 N 11/00  
H 01 L 35/14  
35/32

識別記号

A 7052-5H  
7454-5F  
Z 7454-5F

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)7月3日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全6頁)

⑭ 発明の名称 熱電発電素子

⑰ 特 願 平1-289942

⑱ 出 願 平1(1989)11月9日

⑲ 発 明 者 野 垣 内 武 志 東京都千代田区大手町1丁目6番1号 日本原子力発電株式会社内

⑲ 発 明 者 河 村 吉 之 助 東京都千代田区大手町1丁目6番1号 日本原子力発電株式会社内

⑲ 発 明 者 和 智 信 隆 東京都千代田区大手町1丁目6番1号 日本原子力発電株式会社内

⑲ 発 明 者 岸 岡 一 彦 東京都千代田区大手町1丁目6番1号 日本原子力発電株式会社内

⑲ 出 願 人 日本原子力発電株式会社 東京都千代田区大手町1丁目6番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 小山 富久

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

熱電発電素子

## 2. 特許請求の範囲

1. 電気的にも熱的にも良導体である高温側電極と、熱電素材と、電気的にも熱的にも良導体である低温側電極とを順次接合してなる熱電発電素子において、前記熱電素材は、熱伝導度の温度依存性に比較して電気伝導度の温度依存性が大きい半導体熱電素材からなり、かつ、電気と熱の通過断面積が高温側では小さく、低温側ではそれが大きくなっていることを特徴とする、熱電発電素子。

2. 半導体熱電素材が、アモルファス鉄シリサイド半導体からなる請求項1記載の熱電発電素子。

3. 半導体熱電素材が、アモルファスFe<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.05</sub>(SiO)<sub>2</sub>半導体からなる請求項1記載の熱電発電素子。

4. 半導体熱電素材が、アモルファスFe<sub>0.95</sub>Cr<sub>0.05</sub>(SiO)<sub>2</sub>半導体からなる請求項1記載の熱電発電素子。

5. 電気と熱の通過断面積が、低温側から高温側に行くにつれて徐々に小さくなっている請求項1, 2, 3または4記載の熱電発電素子。

6. 熱電素材の高温側の電極と接する部分および低温側の電極と接する部分が、ともに面からなっている請求項1, 2, 3または4記載の熱電発電素子。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、熱電発電装置に用いられる熱電発電素子に関するものである。

(従来の技術)

第9図は熱電発電の原理の説明図で、同図において、11はP型熱電素材、12はN型熱電素材、13は電気絶縁物、14は正孔(+)、15は電子(-)、16は高温側の導体、17と18は低温側の導体、19は導線、20は電球である。

この熱電発電の原理は、公知の温度測定用の熱電対と同様に、前記両熱電素材11, 12の高温側と

低温側の温度差によって、前記両熱電素子11、12に起電力が発生し、これに電球20を接続すれば、点灯する。

この熱電発電の熱効率 $\eta$ は、以下の式で表わされる性能指数 $Z$ が大きいほど、理想効率(カルノー効率)に近づき、また温度差が大きいほど、熱効率 $\eta$ が上昇する。これを第10図に示す。

ここで、熱電発電の熱効率 $\eta$ を決定する性能指数 $Z$ は以下の式で表わされたものの平均として定義される。

$$Z = \left\{ \frac{(S(T))^2 \times (\sigma(T))}{K(T)} \right\} \dots (1)$$

ただし、

$S(T)$ : 温度 $T$ におけるゼーベック係数  $\left( \frac{\text{Volt}}{^\circ\text{C}} \right)$

$\sigma(T)$ : 温度 $T$ における電気伝導度  $\left( \frac{1}{\Omega \text{cm}} \right)$

$K(T)$ : 温度 $T$ における熱伝導度  $\left( \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^\circ\text{C}} \right)$

前述の熱電素材11、12は、熱が流れにくく、そ

の両端に大きな温度差がついて、大きな起電力が発生するとともに、その起電力の素子内部での損失を極力少なくするように、電流が通りやすいことが要求される。すなわち、大きな電気伝導度(電気抵抗が小さい)と小さな熱伝導度(熱抵抗が大きい)が特性として求められている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、金属材料の場合は電気伝導度と熱伝導度の比率は一定であること(ビーデマン・フランツの法則)が知られており、電気伝導度だけが大きく熱伝導度の小さい物質を得ることは困難である。

本発明は上記のような問題点を解決しようとするものである。すなわち、本発明は、電気伝導度の温度依存性が大きく、それに比較して熱伝導度の温度依存性が小さい半導体熱電素材を用い、かつ、高温側での熱と電気の通過断面積を小さく、低温側ではそれを大きくすることによって、材料そのものの物性値として決っている熱伝導度に対

する電気伝導度の比を、全体として大きくし、熱電発電の熱効率を向上させることができる熱電発電素子を提供することを目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

上記目的を達成するために、本発明は、電気的にも熱的にも良導体である高温側電極と、熱電素材と、電気的にも熱的にも良導体である低温側電極とを順次接合してなる熱電発電素子において、前記熱電素材は、熱伝導度の温度依存性に比較して電気伝導度の温度依存性が大きい半導体熱電素材からなり、かつ、電気と熱の通過断面積が高温側では小さく、低温側ではそれが大きくなっているものとした。

(作用)

本発明によれば、熱電素材は、熱伝導度の温度依存性に比較して電気伝導度の温度依存性が大きい半導体であるので、上記金属の場合のビーデマン・フランツの法則に従わなく、また熱電素材は、

電気と熱の通過断面積が高温側では小さく、低温側ではそれが大きくなっている形状にしているので、熱電素材の全体の熱伝導度を小さくしても、電気伝導度の低下を相対的に極めて低く抑えることができる。したがって、該素材で定まっている熱伝導度に対する電気伝導度の比が形状を変えない場合と比較して大きくなって、熱電発電素子の熱効率、つまり、発電効率を向上させることができる。

(実施例)

第1図は本発明の第1実施例を示した断面図であり、第2図は第1図の熱電素材を拡大して示した斜視図である。

第1図において、1は熱の良導体からなる基板、2は酸化ベリリウムまたはダイヤモンド薄膜などからなる電気的には不良導体で熱的には良導体である電気絶縁物、3は電気的にも熱的にも良導体である低温側電極、4は電気的にも熱的にも不良導体である絶縁物、5は後述する熱電素材、6は

電気的にも熱的にも良導体である高温側電極、7は電気的にも熱的にも不良導体である絶縁物、8は酸化ベリリウムまたはダイヤモンド薄膜などからなる電気的には不良導体で熱的には良導体である電気絶縁物である。また第1図にみられる左方の絶縁物4と中央の絶縁物7の間の熱電素材5がP型熱電素材、右方の絶縁物4と中央の絶縁物7の間の熱電素材5がN型熱電素材である。

そして、第2図に示すように、各熱電素材5は、電気と熱の通過断面積が、高温側では小さく、低温側ではそれが徐々に大きくなるように、ピラミッドの頂上を平面にしたような形状になっている。

第3図は本発明の第2実施例を示し、第4図は同じく第3実施例を示し、第5図は同じく第4実施例を示した斜視図であり、いずれも、熱電素子5だけを示し、他の部材については、図示を省略している。

そして、第3図では、熱電素材5が截頭円錐形(円錐台形)になっており、第4図では、熱電素材5の内部に逆円錐形の空洞を有し、第5図では、

底面(低温側)に属さない円筒状の空洞を有し、いずれも、電気と熱の通過断面積が熱電素子の高温側では小さく、低温側では大きくなっている。

第6図には、大きなゼーベック係数 $S$ を示すアモルファス半導体 $\text{FeSi}_2$ 熱電素材の電気伝導度 $\sigma$ の特性の一例を示している。

同図の曲線a、b、cは、 $(x/100)$ 原子% Mnを入れた $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{SiO})_2$ の場合で、曲線aは0.5原子% Mn、つまり、 $\text{Fe}_{0.995}\text{Mn}_{0.005}(\text{SiO})_2$ であり、曲線bはMnが0原子%、曲線cはMnが3.9原子%の場合である。

第6図の曲線aの電気伝導度 $\sigma$ は、素子の温度が300度(絶対温度)から700度(絶対温度)になるにつれて、 $0.1(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ から $20(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ と、2桁以上大きくなることがわかる。

一方、半導体の熱伝導度 $K$ は温度 $T$ が大きく変化しても、一般にあまり変化しないことが知られている。

したがって、第2図～第5図の実施例の熱電素材5としては、第6図の曲線aで示される素材、

つまり、 $\text{Fe}_{0.995}\text{Mn}_{0.005}(\text{SiO})_2$ を用い、すなわち、熱伝導度 $K$ の温度依存性に比較して電気伝導度 $\sigma$ の温度依存性が、きわめて大きい半導体熱電素材を用いた例である。

ここで、もし、電気伝導度 $\sigma$ と熱伝導度 $K$ が、ともに温度依存性がない熱電素材を用いた場合には、高温側で前記断面積を小さくしても、その分だけ、電気伝導度 $\sigma$ も熱伝導度 $K$ も同じ割合で小さくなるため、素子全体で平均した $\left[\frac{\sigma(T)}{K(T)}\right] = \frac{\sigma}{K}$ となり、一定であるので、性能指数 $Z$ も一定である。したがって、熱効率 $\eta$ も変化しない。

しかし、第6図の曲線aで示される特性を有する半導体熱電素材、つまり、第2図～第5図の熱電素材5の場合は、熱伝導度 $K$ には温度依存性が少なく、電気伝導度 $\sigma$ に第6図の曲線aのような大きな温度依存性があるので、上記のケースとは異なり、以下のようになる。

すなわち、熱伝導度 $K$ は高温側で前記断面積が小さくなった分だけ小さくなるが、電気伝導度 $\sigma$

は高温側でその温度依存性により低温側での値よりも大きな値(桁のオーダー)を示すので、前記断面積が小さくなって高温域での電気伝導度 $\sigma$ が多少低下(数分の一のオーダー)しても、素子全体の

比、すなわち $\left[\frac{\sigma(T)}{K(T)}\right] = \frac{\sigma(T)}{K}$ は大きくなり、性能指数 $Z$ も大きくなる。これにより、熱効率 $\eta$ も向上する。

これを定量的に示すため、高温側と低温側の2つの部分からなるモデル素子を考える。熱電素子の両端の温度は高温側端部で $T_h$ 、低温側端部で $T_c$ とし、簡単化のため素子の内部ではそれぞれ温度は一定であるとする。また熱伝導度は高温側の温度 $T_h$ において $K_h$ とし、低温側の温度 $T_c$ において $K_c$ とし、両者は同じとする。電気伝導度は高温側の温度 $T_h$ において $\sigma_h$ とし、低温側の温度 $T_c$ において $\sigma_c$ とし、また高温側では低温側に比べ、100倍大きいとする。すると、

$$K_h = K_c \quad \dots (1)$$

$$\sigma_h = 100 \sigma_c \quad \dots (2)$$

ここで、高温側と低温側は、それぞれ $T_h$ で加熱、 $T_c$ で冷却されているものとする。

いま、高温側と低温側の電気および熱の通過断面積を同じとした場合を第7図に示し、高温側の前記断面積が低温側のその $\frac{1}{10}$ とした場合を第8図に示し、第7図の場合と第8図の場合を比較する。

第7図の場合、全体の熱伝導度および電気伝導度をそれぞれ $\overline{K}_A$ 、 $\overline{\sigma}_A$ とすると、

$$\frac{1}{\overline{K}_A} = \frac{1}{K_n} + \frac{1}{K_c} = \frac{2}{K_c} \quad \dots (3)$$

$$\frac{1}{\overline{\sigma}_A} = \frac{1}{\sigma_n} + \frac{1}{\sigma_c} = \frac{1}{100\sigma_c} + \frac{1}{\sigma_c} = \frac{101}{100\sigma_c} \quad \dots (4)$$

したがって、上記(3)式から次の(5)式が、上記(4)式から次の(6)式が得られる。

$$\overline{K}_A = \frac{1}{2} K_c \quad \dots (5)$$

と、高温側の前記断面積を低温側のその $\frac{1}{10}$ にすることによって、

$$\left( \frac{\overline{\sigma}_A}{\overline{K}_A} \right) = \frac{\frac{100}{101} \sigma_c}{\frac{1}{2} K_c} = \frac{200}{101} \left( \frac{\sigma_c}{K_c} \right) \approx 2 \left( \frac{\sigma_c}{K_c} \right) \quad \dots (11)$$

$$\left( \frac{\overline{\sigma}_n}{\overline{K}_n} \right) = \frac{\frac{10}{11} \sigma_c}{\frac{1}{11} K_c} = 10 \left( \frac{\sigma_c}{K_c} \right) \quad \dots (12)$$

第7図の場合および第8図の場合とも、ゼーベック係数 $S(T)$ は、高温側の温度が $T_h$ であり、低温側の温度が $T_c$ であるので、変わらない。しかし、 $\left( \frac{\sigma}{K} \right)$ は、第7図の場合に比べ、第8図の場合は約5倍大きくなるため、性能指数 $Z$ も約5倍大きくなる。

したがって、熱電素材の熱の通過断面形状を高温側で小さくすることにより、平均の性能指数を

$$\overline{\sigma}_A = \frac{100}{101} \sigma_c \quad \dots (6)$$

第8図の場合、全体の熱伝導度および電気伝導度をそれぞれ $\overline{K}_n$ 、 $\overline{\sigma}_n$ とすると、

$$\frac{1}{\overline{K}_n} = \frac{1}{\frac{1}{10} K_n} + \frac{1}{K_c} = \frac{11}{K_c} \quad \dots (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\overline{\sigma}_n} &= \frac{1}{\frac{1}{10} \sigma_n} + \frac{1}{\sigma_c} \\ &= \frac{1}{\frac{100}{101} \sigma_c} + \frac{1}{\sigma_c} = \frac{11}{10 \sigma_c} \quad \dots (8) \end{aligned}$$

したがって、上記(7)式から次の(9)式が、上記(8)式から次の(10)式が得られる。

$$\overline{K}_n = \frac{1}{11} K_c \quad \dots (9)$$

$$\overline{\sigma}_n = \frac{10}{11} \sigma_c \quad \dots (10)$$

ここで、第7図の場合と第8図の場合を比べる

大きくし、熱効率を向上させることができる。またこれは、熱電素材の電気伝導度を僅かに低下させるかわりに熱伝導度を著しく低下させることであり、同じ温度差がついている場合、電気出力が僅かに低下するが、熱の流入が著しく少なくなり、入熱量に対する電気出力の割合、すなわち、発電効率が向上するともいえる。

#### 〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明によれば、熱電素材は、熱伝導度の温度依存性に比較して電気伝導度の温度依存性が大きい半導体であるので、温度の上昇に伴って電気伝導度が大きくなる割には、熱伝導度は大きく変化せず、また該熱電素材は、電気と熱の通過断面積が高温側では小さく、低温側ではそれが大きくなっている形状にしているので、該熱電素材の平均の熱伝導度を小さくしながら、電気伝導度の低下を低く抑えることができる。したがって、該素材で定まっている熱伝導度に対する電気伝導度の比が全体として大きくな

り、性能指数も大きくなって熱電発電素子の熱効率、つまり、発電効率を向上させることができる効果がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の第1実施例を示した断面図、第2図は第1図の熱電素材を拡大して示した斜視図、第3図は本発明の第2実施例を示した斜視図、第4図は同じく第3実施例を示した斜視図、第5図は同じく第4実施例を示した斜視図、第6図はアモルファスFeSi：熱電素材の電気伝導度の特性の一例を示した説明図、第7図は熱電素子の1つのモデルの説明図、第8図は同じくもう1つのモデルの説明図、第9図は熱電発電の原理の説明図、第10図は熱電発電の熱効率と性能指数の関係の説明図である。

- |          |          |
|----------|----------|
| 1…基板、    | 2…電気絶縁物、 |
| 3…低温側電極、 | 4…絶縁物、   |
| 5…熱電素材、  | 6…高温側電極、 |
| 7…絶縁物、   | 8…電気絶縁物、 |



